

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 11238683
PUBLICATION DATE : 31-08-99

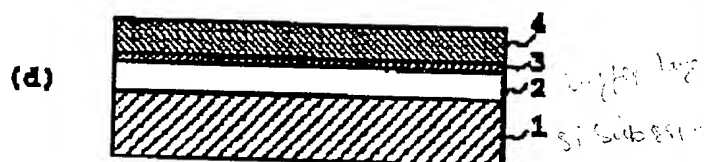
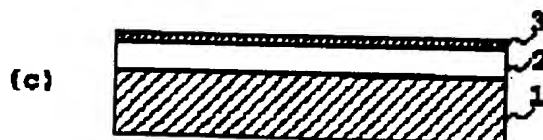
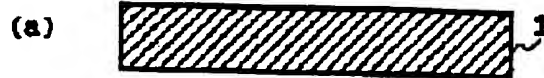
APPLICATION DATE : 20-02-98
APPLICATION NUMBER : 10038821

APPLICANT : ISHIDA MAKOTO;

INVENTOR : ISHIDA MAKOTO;

INT.CL. : H01L 21/203 C30B 29/38 H01L 21/205

TITLE : MANUFACTURE OF COMPOUND SEMICONDUCTOR FILM



ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To enable formation of a compound semiconductor film which exhibits high crystallinity and high surface flatness at low manufacturing cost.

SOLUTION: This method for manufacturing a compound semiconductor film uses a hetero growth technique for forming a buffer layer on a Si substrate and growing a compound semiconductor. A buffer layer such as $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ is formed on a Si substrate 1. A metal is preliminarily grown on the buffer layer 2 to form a preliminarily-grown layer 3. A desired compound semiconductor film 4 is formed on the preliminarily-grown layer 3 of the metal.

COPYRIGHT: (C)1999,JPO

(19) Japan Patent Office (JP)
(12) KOKAI TOKKYO KOHO (A)
(11) Laid-open Application Number: 11-238683
(43) Publication Date: August 31, 1999

| (51) Int. Cl. ⁶ | Id. Symbol | F1 | |
|----------------------------|------------|---------------|---|
| H 01 L 21/203 | | H 01 L 21/203 | M |
| C 30 B 29/38 | | C 30 B 29/38 | D |
| H 01 L 21/205 | | H 01 L 21/205 | |

Examination Request: None

No. of Claims: 5 OL (total pages 6)

(21) Application No.: Heisei 10-38821
(22) Application Filed: February 20, 1998

(71) Applicant: 000000033
Asahi Kasei Kogyo K. K.
Address: 1-2-6, Toshimahama, Kita-ku, Osaka-shi, Osaka-fu
(71) Applicant: 595103094
S. Ishida
Address: 1-13-3, Hoyori-da, Tomibashi-shi, Aichi-ken
(72) Inventor: K. Moriyasu
Address: 1-2, Kojima, Fuji-shi, Shizuoka-ken
c/o Asahi Kasei Kogyo K. K.
(72) Inventor: S. Ishida
Address: 1-13-3, Hoyori-da, Tomibashi-shi, Aichi-ken
(74) Patent Representative. Patent Attorney: G. Tani.

(54) [Title of the Invention] METHOD FOR MANUFACTURE OF COMPOUND SEMICONDUCTOR FILM

(57) [Abstract]

[Object] An object of the present invention is to provide a method for the manufacture of a compound semiconductor film, which makes it possible to produce a compound semiconductor film with high degree of crystallinity and good surface flatness at a low cost.

[Means To Resolve the Problems] A manufacturing method using heterogrowth technique in which a buffer layer is formed on a Si substrate and a compound semiconductor is grown, this method comprising forming a buffer layer 2 of γ -Al₂O₃ or the like on a Si substrate 1, forming a preliminary grown layer 3 by preliminary growing a metal on the buffer layer 2, and forming the desired compound semiconductor film 4 on the preliminary grown layer 3 consisting of a metal.

[Patent Claims]

[Claim 1] A method for the manufacture of a compound semiconductor film on a Si substrate comprising:

- a process of forming a buffer layer consisting of an oxide on said Si substrate,
- a process of forming a preliminary grown layer consisting of a metal on said buffer layer, as a process of preliminary growing said compound semiconductor film, and
- a process of forming the desired compound semiconductor film on said preliminary grown layer consisting of a metal.

[Claim 2] The method for the manufacture of a compound semiconductor film as described in Claim 1, wherein $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ is formed as said buffer layer, and preliminary growing is conducted by using at least one of Al, Ge, In, and metal elements constituting the compound semiconductor to be grown, as the preliminary grown layer consisting of a metal.

[Claim 3] The method for the manufacture of a compound semiconductor film as described in Claim 1 or Claim 2, wherein AlN, GaN, InN, and mixed crystal compounds thereof are grown as said compound semiconductor film.

[Claim 4] The method for the manufacture of a compound semiconductor film as described in any claim from Claims 1 to 3, wherein Al is used as the metal of said preliminary grown layer.

[Claim 5] The method for the manufacture of a compound semiconductor film as described in any claim from Claims 1 to 4, wherein the thickness of said preliminary grown layer is substantially less than 30 Å.

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of technology] The present invention relates to a method for the manufacture of a compound semiconductor film which produces a film with good crystallinity and surface flatness within a framework of technology for forming compound semiconductor films on Si substrates.

[0002]

[Prior Art Technology] Sapphire is currently a substrate of choice for nitride semiconductors, such as GaN, that have been used as materials for blue LED (Jpn. J. Appl. Phys. 30 (1991) L1998 and the like). The usage of Si, SiC, MgO, GaAs, MgAl_2O_4 , ZnO and the like as substrates other than sapphire has also been reported. However since all these substrates have a large lattice mismatch with GaN, a good GaN film comparable with that grown on sapphire cannot be produced.

[0003] On the other hand, a method of growing $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ on a Si single crystal substrate and then growing Si has been reported as a method for epitaxial growth of a SOI structure comprising growing Si on an insulating substrate material (Appl. Phys. Lett. 67 (1995) 2200).

[0004]

[Problems Addressed by the Invention] A method of growing $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ on a Si single crystal substrate and then growing a GaN film as a compound semiconductor film has recently been reported (Appl. Phys. Lett. 72 (1998) 109).

[0005] However, when a GaN film, which is a compound semiconductor film, is formed on $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ on a Si single crystal substrate, it is necessary to form a GaN film as a low-temperature buffer layer for preliminary growth prior to the formation of the GaN film. The problem associated with this operation is that it complicates the manufacturing process and increases the production cost.

[0006] Furthermore, the GaN film finally formed after a GaN layer has been formed in advance as a low-temperature buffer layer on such $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ could not be obtained with quality sufficient for practical applications. For example, if an X ray rocking curve is measured at a film thickness of 1.3 μm , the FWHM (Full Width of Half Maximum) has a poor value of 3240 (arcsec). Moreover, PL (Photo Luminescence) measurements demonstrate intensive light illumination from deep levels close to 550 (nm).

[0007] Accordingly, it is an object of the present invention to provide a method for the manufacture of a compound semiconductor film, which makes it possible to produce a compound semiconductor film with high degree of crystallinity and good surface flatness at a low cost.

[0008]

[Means to Resolve the Problems] The present invention provides a method for the manufacture of a compound semiconductor film on a Si substrate comprising a process of forming a buffer layer consisting of an oxide on the Si substrate, a process of forming a preliminary grown layer consisting of a metal on the buffer layer, as a process of preliminary growing the compound semiconductor film, and a process of forming the desired compound semiconductor film on the preliminary grown layer consisting of a metal.

[0009] In this method, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ can be formed as the buffer layer, and preliminary growing is conducted by using at least one of Al, Ge, In, and metal elements constituting the compound semiconductor to be grown, as the preliminary grown layer consisting of a metal.

[0010] AlN, GaN, InN, and mixed crystal compounds thereof can be grown as the compound semiconductor film.

[0011] Al can be used as the metal of the preliminary grown layer.

[0012] The thickness of the preliminary grown layer is substantially less than 30 Å.

[0013]

[Preferred Embodiment of the Invention] The preferred embodiment of the present invention will be described below with reference to the drawings attached.

[0014] First, the scheme of the method for the manufacture of a compound semiconductor film in accordance with the present invention will be described below based on the process shown in Fig 1.

[0015] A Si substrate similar to that shown in Fig 1(a) is prepared as the substrate used in accordance with the present invention.

[0016] In a process shown in Fig 1(b), γ -Al₂O₃ is formed as a buffer layer 2 on a Si substrate 1. No specific limitation is placed on the method for growing γ -Al₂O₃ on the Si substrate 1. Moreover, γ -Al₂O₃ is not the only material suitable for the buffer layer 2. Other oxides may also be used.

[0017] Examples of suitable growth methods include ordinary methods such as low-pressure chemical deposition method (LPCVD), ultrahigh vacuum chemical deposition method (UHV-CVD), molecular beam epitaxy (MBE), sputtering, laser MBE and the like. No specific limitation is placed on the thickness of γ -Al₂O₃ in this process. For example, the thickness within a range from 0.003 to 1 μ m is suitable for practical applications.

[0018] Then, in the process shown in Fig 1(c), a preliminary grown layer 3 consisting of a metal is formed on the buffer layer 2 consisting of γ -Al₂O₃. The preliminary growing is conducted by using at least one of Al, Ge, In, and metal elements constituting the compound semiconductor to be grown as the metal of the preliminary grown layer 3.

[0019] Metalloorganic chemical deposition method (MOCVD), molecular beam epitaxy (MBE), electron beam (EB) deposition, sputtering and the like can be used for forming the preliminary grown layer 3. Furthermore, the thickness of the metal film in preliminary growing is preferably no more than 100 Å, even more preferably, no more than 30 Å.

[0020] By conducting the preliminary growth of such preliminary grown layer 3, it is possible to stabilize and homogenize the surface of γ -Al₂O₃ that was irregular on atomic level in the prior art methods with the metal element for preliminary growth.

[0021] Then, in the process shown in Fig 1(d), the Si substrate 1 containing the preliminary grown layer 3 is heated to a growth temperature of the desired compound semiconductor, the compound semiconductor is deposited to a desired thickness, and a compound semiconductor film 4 is formed.

[0022] For example, AlN, GaN, InN, mixed crystal compounds thereof, and the like can be used as the compound semiconductor.

[0023] The substrate surface prior to the above-described formation of the compound semiconductor film 4 is in a state in which it is uniformly covered with the metal of the preliminary grown layer 3. Therefore, at the initial stage of growth, the compound semiconductor easily grows in a two-dimensional nucleus growth mode. For this reason, the crystallinity and flatness of the grown compound semiconductor are greatly improved by comparison with those obtained by the conventional methods using no preliminary growth of a metal.

[0024] No specific limitation is placed on the method for forming the compound semiconductor film 4. Thus the ordinarily used methods such as metalloorganic chemical deposition method (MOCVD), molecular beam epitaxy (MBE), metalloorganic molecular beam epitaxy (MOMBE), sputtering, laser MBE and the like can be employed. The above-described processes make it possible to obtain the compound semiconductor film.

[0025] The reason why the formation of the preliminary grown metal layer 3 greatly improves crystallinity and flatness will be described below.

[0026] Usually, when $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ or sapphire are used as a substrate, it is not clear whether Al (aluminum) or O (oxygen) atoms are in the outermost surface layer of the untreated substrate. When a compound semiconductor is grown on a substrate in such surface state, the difference between atoms present in the outermost surface layer will lead to different initial growth states of the film. Thus, if oxygen atoms appear in the outermost surface layer, a three-dimensional island-like growth proceeds, and if Al atoms are present, the above-described two-dimensional nucleus growth occurs.

[0027] Three-dimensional growth occurring in a crystal growth process causes degradation of surface crystallinity and flatness. For example, boundaries become defects when the crystal nuclei aggregates are formed.

[0028] Accordingly, conducting preliminary growth by using a metal, as it is done in accordance with the present invention, makes it possible to unify the atoms of the outermost surface layer by the metal atoms, thereby enhancing the two-dimensional growth. Thus, the preliminary growth of a metal makes it possible to vary the configuration of atoms in the outermost surface layer of the buffer layer 2, thereby allowing the surface crystallinity and flatness to be improved.

[0029] Specific examples of the present invention will be described below.

[0030] (Embodiment 1) Embodiment 1 of the present invention will be described below.

[0031] First, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ was grown as the buffer layer 2 on a Si substrate. A Si (111) substrate was used as the substrate and the single-crystal $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ was grown in an MBE apparatus using metallic Al and N_2O as the starting material at a substrate temperature of 820°C , a Knudsen cell temperature (K-cell temperature) of 1100°C , and an N_2O pressure of 3×10^{-2} Pa. The single-crystal $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ film with a thickness of about $5 \mu\text{m}$ and (111) orientation was grown within 60 min.

[0032] Then, the temperature of the Si substrate 1 on which the $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ has been grown was decreased to room temperature and an Al thin film having a thickness of 20 \AA was grown at a rate of 1 \AA/s as the preliminary grown layer at an Al Knudsen cell temperature of 1050°C .

[0033] The substrate temperature was then raised to 800°C and a GaN film having a thickness of about 1000 \AA was grown as the compound semiconductor film 4 in a gas-source MBE apparatus using metallic Ga and N_2 gas excited by ECR plasma as starting materials.

[0034] Once the growth has been completed, a reflected high-energy electron diffraction (RHEED) pattern on the GaN film surface was studied. A clear streak-like GaN pattern was observed. It showed that the crystallinity and surface flatness of GaN were very good.

[0035] The surface of the produced GaN film was studied with AFM (Atomic Force Microscope). The root mean square value of roughness (R_{rms}) was 35 \AA .

[0036] Furthermore, the X ray rocking curve of the produced GaN film measured at a (0002) plane had a value of 1240 arcsec .

[0037] Fig 2 shows the results obtained in studying the PL spectrum of the grown GaN film under He-Cd laser excitation at room temperature. Only photoluminescence caused by interband transition with a peak at 364.4 nm was observed, which confirmed that the GaN film had good crystallinity.

[0038] (Comparative Example) A comparative example relating to Embodiment 1 will be described below.

[0039] A single-crystal $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ film with a thickness of about 50 \AA and (111) orientation was grown as the buffer layer 2 on the Si (111) substrate 1.

[0040] Then, a GaN film having a thickness of 100 \AA was grown at a substrate temperature of 800°C without the preliminary growth of Al as the preliminary grown layer 3.

[0041] Once the growth has been completed, a reflected high-energy electron diffraction (RHEED) pattern on the GaN film surface was studied. A spot- and ring-like GaN pattern was observed. It showed that the crystallinity and surface flatness of GaN degraded by comparison with those obtained in Embodiment 1.

[0042] The surface of the produced GaN film was studied with AFM (Atomic Force Microscope). The root mean square value of roughness (R_{rms}) was 90 Å.

[0043] Furthermore, the X ray rocking curve of the produced GaN film measured at a (0002) plane had a value of 2010 arcsec.

[0044] Fig 3 shows the results obtained in studying the PL spectrum of the grown GaN film under He-Cd laser excitation at room temperature. In addition to photoluminescence caused by interband transition that was observed in Embodiment 1, a photoluminescence with a wide wavelength band was observed in the vicinity of 470 nm. This result indicates that the defect levels appearing due to nitrogen loss are widely spread in a deep region of GaN energy levels.

[0045] Data presented in Fig 2 and Fig 3 confirmed that the crystallinity and surface flatness of the compound semiconductor film formed in Embodiment 1 are markedly better than those obtained in the comparative example.

[0046] (Embodiment 2) Embodiment 2 of the present invention will be described below.

[0047] In this embodiment, a thin Ga film having a thickness of 20 Å was grown at a Ga Knudsen cell temperature of 850°C instead of the Al thin film as the preliminary grown layer 3.

[0048] A GaN film was grown as the compound semiconductor film 4, in the same manner as in Embodiment 1, on the Si substrate 1 on which the Ga thin film has been formed.

[0049] Once the growth has been completed, a reflected high-energy electron diffraction (RHEED) pattern on the GaN film surface was studied. A clear streak-like GaN pattern was observed.

[0050] The surface of the produced GaN film was studied with AFM (Atomic Force Microscope). The root mean square value of roughness (R_{rms}) was 40 Å.

[0051] Furthermore, the X ray rocking curve of the produced GaN film measured at a (0002) plane had a value of 1300 arcsec.

[0052] (Embodiment 3) Embodiment 3 of the present invention will be described below.

[0053] In this embodiment, a single-crystal γ - Al_2O_3 film having a thickness of 50 Å was grown as the buffer layer 2 on a Si (111) substrate in the same manner as in Embodiment

1. Then, an Al thin film having a thickness of 20 Å was grown as the preliminary grown layer 3.

[0054] Then, a GaAs film having a thickness of 1000 Å was grown as the compound semiconductor film 4 at a substrate temperature of 630°C in an MBE apparatus using metallic Ga and solid As as starting materials.

[0055] Once the growth has been completed, a reflected high-energy electron diffraction (RHEED) pattern on the GaAs film surface was studied. A clear streak-like GaAs pattern was observed. It showed that the crystallinity and surface flatness of GaAs were very good.

[0056] The surface of the produced GaAs film was studied with AFM (Atomic Force Microscope). The root mean square value of roughness (Rrms) was 18 Å.

[0057] Furthermore, the X ray rocking curve of the produced GaAs film measured at a (111) plane had a value of 820 arcsec.

[0058] (Embodiment 4) Embodiment 4 of the present invention will be described below.

[0059] In this embodiment, a single-crystal γ -Al₂O₃ film having a thickness of 50 Å and (111) orientation was grown as the buffer layer 2 on a Si (111) substrate in the same manner as in Embodiment 1.

[0060] Then, two substrates were prepared in the following manner: the substrate temperature was decreased to room temperature and an Al thin film having a thickness of 30 Å (substrate A) and an Al thin film having a thickness of 40 Å (substrate B) were grown as the preliminary grown layers 3 at an Al Knudsen cell temperature of 1050°C.

[0061] Then, a GaN film having a thickness of about 1000 Å was grown on respective substrates at a substrate temperature of 800°C as the compound semiconductor film 4 in a gas-source MBE apparatus using metallic Ga and N₂ gas excited by ECR plasma as starting materials.

[0062] Once the growth has been completed, the surface of the produced GaN films was studied with AFM (Atomic Force Microscope). The root mean square value of roughness (Rrms) was 38 Å in substrate A and 95 Å in substrate B.

[0063] Furthermore, the X ray rocking curve of the produced GaN films measured at a (0002) plane was 1200 arcsec in substrate A and 2100 arcsec in substrate B.

[0064] The above results showed that a good GaN film was obtained on substrate A, but no crystallinity improvement effect was confirmed for substrate B.

[0065] Therefore, it is clear that the preferred thickness of the metal film obtained by preliminary growth is not more than 30 Å.

[0066] [Utilization Example] The utilization example will be described below.

[0067] The method for the manufacture of a compound semiconductor film in accordance with the present invention is also suitable for growing a thick film of a single-crystal compound semiconductor on a Si substrate. In this case, a compound semiconductor layer of large thickness can be easily formed by using the above described processes and merely extending the film formation time.

[0068] Furthermore, single-crystal substrates of nitride compound semiconductors such as GaN and the like that were very difficult to manufacture by the conventional methods can be obtained by dissolving Si substrates on which the thick compound semiconductor layer have been obtained in the above-described manner, with a mixed solvent consisting of hydrofluoric acid and nitric acid. When a film of a nitride compound semiconductor is grown by using such substrate, a film of very high quality with a small density of defects can be obtained because of a homogeneous growth mode. As a result, the reliability and service life of elements such as LED and LD can be improved significantly.

[0069]

[Effect of the Invention] As described above, in accordance with the present invention, when a compound semiconductor film is formed on a Si substrate, first, a buffer layer of $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ or the like is formed as a buffer layer on the Si substrate, then preliminary growing is conducted by using at least one of Al, Ge, In, and metal elements constituting the compound semiconductor, which is to be grown, to form the metal preliminary grown layer on the buffer layer, and the desired compound semiconductor film is formed on the preliminary grown layer. As a result, a compound semiconductor such as GaN having high degree of crystallinity can be grown with good flatness on the Si substrate that can be mass produced at low cost. Moreover, when a sapphire substrate is used, the production cost can be reduced significantly. At the same time, an optical resonance structure necessary for the production of semiconductor lasers can be produced by using the cleavage ability of Si substrates.

[0070] Furthermore, in accordance with the present invention, a device combining specific properties of a compound semiconductor and Si can be monolithically formed on the same Si substrate. Moreover, the degree of integration and speed of the entire circuit can be increased.

[Brief Description of the Drawings]

Fig 1 is a process diagram illustrating the method for the manufacture of a compound semiconductor film in accordance with the present invention.

Fig 2 is a characteristic diagram showing a PL spectrum at room temperature of a GaN film formed in accordance with the present invention.

Fig 3 is a characteristic diagram showing a PL spectrum at room temperature of a GaN film formed without conducting the preliminary growth of Al.

[Legends]

1 - Si substrate; 2 - buffer layer; 3 - preliminary grown layer; 4 - compound semiconductor film

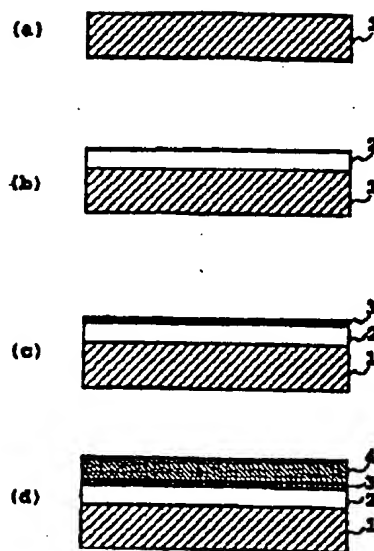


Fig 1

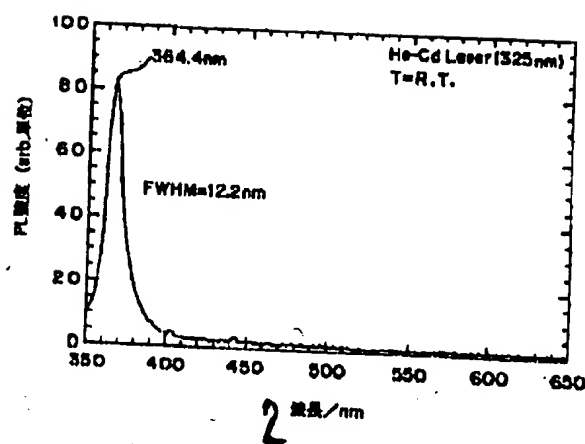


Fig 2

1 - PL intensity (arb. units); 2 - wavelength (nm)

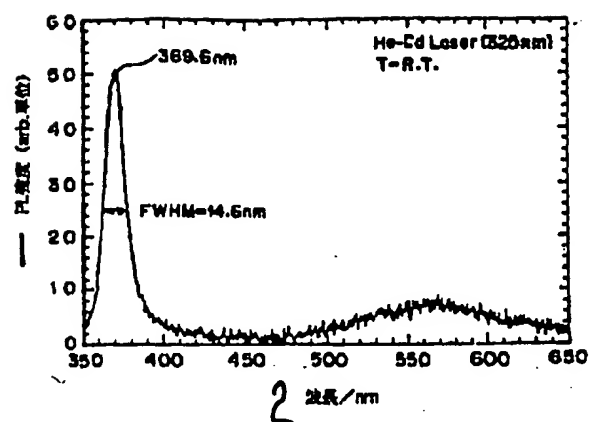


Fig 3

1 – PL intensity (arb. units); 2 – wavelength (nm)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-238683

(43) 公開日 平成11年(1999) 8月31日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

H 0 1 L 21/203

H 0 1 L 21/203

M

C 3 0 B 29/38

C 3 0 B 29/38

D

H 0 1 L 21/205

H 0 1 L 21/205

審査請求 未請求 請求項の数5 OL (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平10-38821

(22) 出願日 平成10年(1998) 2月20日

(71) 出願人 000000033

旭化成工業株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

(71) 出願人 595103094

石田 誠

愛知県豊橋市野依台1丁目13番地3

(72) 発明者 森安 高貴

静岡県富士市鮫島2番地の1 旭化成工業株式会社内

(72) 発明者 石田 誠

愛知県豊橋市野依台1-13-3

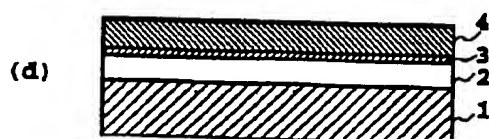
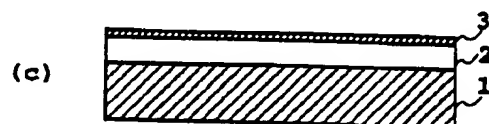
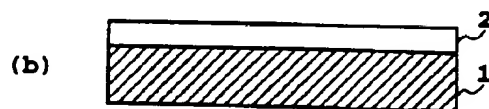
(74) 代理人 弁理士 谷 義一

(54) 【発明の名称】 化合物半導体膜の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 結晶性が高く表面平坦性が良好な化合物半導体膜を、安価な製造コストで形成することが可能な化合物半導体膜の製造方法。

【解決手段】 Si基板上にバッファ層を形成し、化合物半導体を成長するヘテロ成長技術を用いた製造方法において、Si基板1上に γ -Al₂O₃等のバッファ層2を形成し、バッファ層2上に金属の予備成長を行って予備成長層3を形成し、この金属の予備成長層3上に所望とする化合物半導体膜4を形成する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 Si基板上に化合物半導体膜を形成する方法であって、

前記Si基板上に酸化物からなるバッファ層を形成する工程と、

前記バッファ層上に金属からなる予備成長層を、前記化合物半導体膜の予備成長として形成する工程と、

前記金属からなる予備成長層上に所望とする化合物半導体膜を形成する工程とを具えたことを特徴とする化合物半導体膜の製造方法。

【請求項2】 前記バッファ層として γ - Al_2O_3 を形成し、

前記金属からなる予備成長層として、Al、Ga、In、および、成長する化合物半導体を構成する金属元素のうち少なくとも一種類を用いて予備成長を行うことを特徴とする請求項1記載の化合物半導体膜の製造方法。

【請求項3】 前記化合物半導体膜として、AlN、GaN、InN、および、これらの混晶化合物を成長することを特徴とする請求項1又は2記載の化合物半導体膜の製造方法。

【請求項4】 前記予備成長層の金属として、Alを用いることを特徴とする請求項1ないし3のいずれかに記載の化合物半導体膜の製造方法。

【請求項5】 前記予備成長層の膜厚が、実質的に30オングストロームより薄いことを特徴とする請求項1ないし4のいずれかに記載の化合物半導体膜の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、Si基板上に化合物半導体の膜を形成する技術において、結晶性および表面平坦性のよい膜を形成する化合物半導体膜の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】現在、青色発光LEDの材料として使用されているGaNを代表とする窒化物半導体には、基板として主としてサファイアが使われている(Jpn. J. Appl. Phys. 30(1991)L1998など)。サファイア以外の基板としてSi、SiC、MgO、GaAs、 MgAl_2O_4 、ZnOなどを用いるものも報告されているが、これらの基板はいずれもGaNとの格子ミスマッチが大きく、そのためサファイア基板と比較して良好なGaN膜は作製されていない。

【0003】一方、絶縁性基板材料の上にSiを成長するSOI構造のエピタキシャル成長のうち、Si単結晶基板上に γ - Al_2O_3 の膜を成長させ、その後、Siを成長させる方法が報告されている(Appl. Phys. Lett. 67(1995)2200)。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】そして、近年になって、Si単結晶基板上に γ - Al_2O_3 を成長させ、そ

の後、化合物半導体の膜としてGaN膜を成長させる方法が報告されている(Appl. Phys. Lett. 72(1998)109)。

【0005】しかしながら、Si単結晶基板の γ - Al_2O_3 上に化合物半導体のGaN膜を形成する場合、そのGaN膜を形成する前に、予備成長用の低温バッファ層としてGaN膜を予め形成することを必要としている。このため、製造工程が複雑化し、製造コストが高くなるという問題がある。

【0006】しかも、そのような γ - Al_2O_3 上に予め低温バッファ層としてのGaN膜を形成後、最終的にGaN膜を形成した場合、そのGaN膜の品質は、例えば、1.3 μm の膜厚でX線ロックングカーブを測定すると、FWHM(Full Width Half Maximum)が3240(arcsec)と悪く、また、PL(Photo Luminescence)測定においても、550.(nm)近傍の深い準位からの発光が強く見られるなど、実用的に十分適用可能な品質の膜を作成することはできない。

【0007】そこで、本発明の目的は、結晶性が高く表面平坦性の良好な化合物半導体膜を、安価な製造コストで作成することが可能な化合物半導体膜の製造方法を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明は、Si基板上に化合物半導体膜を形成する方法であって、前記Si基板上に酸化物からなるバッファ層を形成する工程と、前記バッファ層上に金属からなる予備成長層を、前記化合物半導体膜の予備成長として形成する工程と、前記金属からなる予備成長層上に所望とする化合物半導体膜を形成する工程とを具えることによって、化合物半導体膜の製造方法を提供する。

【0009】ここで、前記バッファ層として γ - Al_2O_3 を形成し、前記金属からなる予備成長層として、Al、Ga、In、および、成長する化合物半導体を構成する金属元素のうち少なくとも一種類を用いて予備成長を行うことができる。

【0010】前記化合物半導体膜として、AlN、GaN、InN、および、これらの混晶化合物を成長することができる。

【0011】前記予備成長層の金属として、Alを用いることができる。

【0012】前記予備成長層の膜厚を、実質的に30オングストロームより薄く形成することができる。

【0013】

【発明の実施の形態】以下、図面を参照して、本発明の実施の形態を詳細に説明する。

【0014】まず、本発明に係る化合物半導体膜の製造方法の概略を、図1の工程に基づいて説明する。

【0015】本発明において使用する基板として、図1(a)に示すようなSi基板1を用意する。

【0016】そして、図1(b)の工程において、Si基板1上に、バッファ層2としての γ -Al₂O₃を形成する。Si基板1上に γ -Al₂O₃を成長する方法については、特に限定されるものではない。なお、バッファ層2としては、この γ -Al₂O₃に限定されるものではなく、他の酸化物の層でもよい。

【0017】その成長方法としては、例えば、減圧化学気相成長法(LPCVD法)、超高真空化学気相成長法(UHV-CVD法)、分子線エビタキシー法(MBE法)、スパッタリング法、レーザMBE法等の通常の成長法が用いられる。この際、 γ -Al₂O₃の層の厚さについては、特に限定されるものではなく、例えば、0.003 μ mから1 μ mの範囲が実用的である。

【0018】次に、図1(c)の工程において、 γ -Al₂O₃からなるバッファ層2上に、金属からなる予備成長層3を形成する。この予備成長層3の金属としては、Al、Ga、In、および、成長する化合物半導体を構成する金属元素のうち少なくとも一種類を用いて予備成長することによって行う。

【0019】予備成長層3の形成方法としては、有機金属化学気相成長法(MOCVD法)、分子線エビタキシー法(MBE法)、電子ビーム(EB)蒸着法、スパッタリング法等を用いることができる。また、予備成長を行う金属の膜厚としては、100オングストローム以下であることが好ましく、さらに好ましくは、30オングストローム以下である。

【0020】このような予備成長層3の予備成長を行うことにより、従来の方法では原子レベルで不規則であった γ -Al₂O₃の表面を、予備成長用の金属元素によって安定化、均一化させることができる。

【0021】次に、図1(d)の工程において、その予備成長層3を含むSi基板1を所望とする化合物半導体の成長温度まで昇温させた後、化合物半導体を所望の膜厚にて堆積し、これにより化合物半導体膜4を形成する。

【0022】ここでいう化合物半導体としては、例えば、AlN、GaN、InN、さらには、これらの混晶化合物等を用いることができる。

【0023】このようにして化合物半導体膜4を形成する前の基板表面は、予備成長層3の金属で一様に覆われた状態になっているため、化合物半導体が成長初期において2次元核成長を起こしやすい。このため、堆積した化合物半導体は、従来の金属の予備成長がない場合に比べて、結晶性、および、平坦性が飛躍的に向上する。

【0024】化合物半導体膜4の形成方法としては、特に限定されるものではなく、有機金属化学気相成長法(MOCVD法)、分子線エビタキシー法(MBE法)、有機金属分子線エビタキシー法(MOMBE法)、スパッタリング法、レーザMBE法等の通常の方法を用いることができる。以上の工程によって、化合物

半導体薄膜を作成することができる。

【0025】ここで、金属の予備成長層3を形成することにより、結晶性、および、平坦性が飛躍的に向上する理由について考える。

【0026】通常、 γ -Al₂O₃やサファイアを基板として用いる場合、そのままの状態では、最表面にAl(アルミニウム)原子かO(酸素)原子かのどちらが現れているかわからない。このような表面形態を有する基板上に化合物半導体を成長させた場合、最表面に存在する原子の違いによって、膜の初期成長形態が異なることが予想される。これにより、例えば、酸素原子が最表面に現れている場合には3次元島状の成長が起こり、Al原子が現れている場合には前述したような2次元核成長が起こる。

【0027】結晶成長過程において、3次元成長が起こると、結晶核同士の合体が生じるときにboundaryが欠陥になる等、表面の結晶性や平坦性を悪化させる原因となる。

【0028】そこで、本発明のように、金属を用いて予備成長を行うことによって、最表面の原子を金属元素で統一することができ、これにより2次元成長がenhanceされるという効果を得る。このように金属の予備成長を行い、バッファ層2の最表面の原子の配列形態を変えることができるので、表面の結晶性や平坦性を向上させることが可能となる。

【0029】次に、具体的な例を挙げて説明する。

【0030】(実施例1)第1の実施例について説明する。

【0031】まず、Si基板1上に、バッファ層2としての γ -Al₂O₃を成長させる。基板としては、Si(111)基板を使用し、金属AlとN₂Oを原料として用いるMBE装置内において、基板温度820℃、金属Alのクヌーセンセル温度=1100℃(K-セル温度:Knudsen cell temperature)、N₂Oの圧力=3 \times 10⁻²Paで、単結晶 γ -Al₂O₃を成長した。60分の成長により、膜厚が約50オングストロームの(111)配向した単結晶 γ -Al₂O₃膜が形成される。

【0032】次に、 γ -Al₂O₃が成長形成されたSi基板1を室温にまで下げ、Alクヌーセンセル温度=1050℃において、予備成長層3としてAl薄膜を1オングストローム/秒の成長速度で20オングストローム成長させる。

【0033】次に、基板温度を800℃まで昇温し、金属GaおよびECRプラズマによって励起したN₂ガスを原料として用いるガスソースMBE装置内において、化合物半導体膜4として約1000オングストロームのGaN膜を成長させる。

【0034】そして、その成長後、GaN膜の表面における反射高速電子線回折(RHEED)パターンを観察

したところ、明瞭なストリーク状のGa_{0.9}N_{0.1}のパターンが観察できた。これは、Ga_{0.9}N_{0.1}の結晶性並びに表面平坦性が非常に良好であることを示している。

【0035】また、作製したGa_{0.9}N_{0.1}膜の表面をAFM (Atomic Force Microscope) で観察したところ、粗さの二乗平均値 (R_{rms}) は、35オングストロームであった。

【0036】さらに、作製したGa_{0.9}N_{0.1}膜のX線ロックングカーブを(0002)面において測定したところ、1240arcsecであった。

【0037】図2は、成長後のGa_{0.9}N_{0.1}膜のPLスペクトルを室温でHe-Cdレーザの励起によって調べた結果である。364.4nmをピークとするバンド間遷移による発光だけが明瞭に観察されており、このGa_{0.9}N_{0.1}膜が良好な結晶性を持っていることを裏付けている。

【0038】(比較例) ここで、第1の実施例の比較例について説明する。

【0039】第1の実施例と同様に、Si(111)基板1上に、バッファ層2として(111)配向した単結晶 γ -Al₂O₃膜を約50オングストローム成長させる。

【0040】その後、予備成長層3としてのAlの予備成長無しに、基板温度を800℃にてGa_{0.9}N_{0.1}膜を約1000オングストローム成長させる。

【0041】そして、その成長後、Ga_{0.9}N_{0.1}膜の表面における反射高速電子線回折(RHEED)パターンを観察したところ、スポットおよびリング状のGa_{0.9}N_{0.1}のパターンが観察された。このことは、Ga_{0.9}N_{0.1}の結晶性および表面平坦性が、第1の実施例に比較して悪化していることを示している。

【0042】また、作製したGa_{0.9}N_{0.1}膜の表面をAFMで観察したところ、粗さの二乗平均値 (R_{rms}) は90オングストロームであった。

【0043】さらに、作製したGa_{0.9}N_{0.1}膜のX線ロックングカーブを(0002)面において測定したところ、2010arcsecであった。

【0044】図3は、成長後のGa_{0.9}N_{0.1}膜のPLスペクトルを、室温においてHe-Cdレーザ励起により調べた結果である。第1の実施例の場合にも観察されたバンド間遷移による発光だけでなく、470nm近傍に波長幅の広い発光も観察されている。これは、Ga_{0.9}N_{0.1}のエネルギー準位の深い領域に、空素欠損などに由来する欠陥準位が広く分布していることを示している。

【0045】これら図2および図3の結果から、第1の実施例で形成された化合物半導体の膜の結晶性および平坦性が、この比較例と比べて飛躍的に向上していることが確認できた。

【0046】(実施例2) 次に、第2の実施例について説明する。

【0047】本例では、予備成長層3として、前記Al

薄膜の代わりに、Gaクヌーセンセル温度850℃において、Ga薄膜を20オングストローム成長させる。

【0048】そのGa薄膜が形成されたSi基板1上に、第1の実施例と同様に、化合物半導体膜4としてGa_{0.9}N_{0.1}膜を成長させる。

【0049】その成長後、Ga_{0.9}N_{0.1}膜の表面における反射高速電子線回折(RHEED)パターンを観察したところ、明瞭なストリーク状のGa_{0.9}N_{0.1}のパターンが観察された。

【0050】また、作製したGa_{0.9}N_{0.1}膜の表面をAFMで観察したところ、粗さの二乗平均値 (R_{rms}) は40オングストロームであった。

【0051】さらに、作製したGa_{0.9}N_{0.1}膜のX線ロックングカーブを(0002)面において測定したところ、1300arcsecであった。

【0052】(実施例3) 次に、第3の実施例について説明する。

【0053】本例では、まず、第1の実施例と同様にし、Si(111)基板上に、バッファ層2として、50オングストロームの単結晶 γ -Al₂O₃膜を形成する。続いて、予備成長層3として、20オングストロームのAl薄膜を成長させる。

【0054】その後、化合物半導体膜4として、金属Gaおよび固体Asを原料として用い、MBE装置内において、基板温度630℃にて1000オングストロームのGaAs膜を成長させる。

【0055】その成長後、GaAs膜の表面における反射高速電子線回折(RHEED)パターンを観察したところ、明瞭なストリーク状のGaAsのパターンが観察された。このことは、GaAsの結晶性および表面平坦性が非常に良好であることを示している。

【0056】また、作製したGaAs膜の表面をAFMで観察したところ、粗さの二乗平均値 (R_{rms}) は18オングストロームであった。

【0057】さらに、作製したGaAs膜のX線ロックングカーブを(111)面において測定したところ、820arcsecであった。

【0058】(実施例4) 次に、第4の実施例について説明する。

【0059】本例では、まず、第1の実施例と同様にし、Si(111)基板上に、バッファ層2として、(111)配向した50オングストロームの単結晶 γ -Al₂O₃膜を形成する。

【0060】続いて、基板を室温まで下げ、Alクヌーセンセル温度1050℃において、予備成長層3として、30オングストロームのAl薄膜を成長させたもの(基板A)と、40オングストロームのAl薄膜を成長させたもの(基板B)との2つの基板を作製した。

【0061】その後、それぞれの基板を使用して、化合物半導体膜4として、金属GaおよびECRプラズマに

よって励起した N_2 ガスを原料として用いるガスソースMBE装置内において、基板温度800℃にて、約1000オングストロームのGa₂N膜を成長させる。

【0062】その成長後、作製したGa₂N膜の表面をAFMで観察したところ、粗さの二乗平均値(Rrms)は、基板Aにおいては38オングストローム、基板Bにおいては95オングストロームであった。

【0063】また、作製したGa₂N膜のX線ロックングカーブを(0002)面において測定したところ、基板Aにおいては1200arcsecであり、基板Bにおいては2100arcsecであった。

【0064】以上の結果から、基板Aにおいては良好なGa₂N膜が得られたが、基板Bにおいては結晶性改善の効果が認められなかった。

【0065】これにより、予備成長を行う金属薄膜の膜厚として、30オングストロームを越えないことが望ましいことがわかった。

【0066】(応用例)次に、応用例について説明する。

【0067】本発明の化合物半導体膜の製造方法を用いて、Si基板上に厚膜の単結晶化合物半導体を成長させることも可能である。この場合、前述した工程を用い、膜の形成時間を単に長くすることにより、膜厚の厚い化合物半導体層を容易に形成することが可能である。

【0068】そして、このようにして厚膜の化合物半導体層が成長形成されたSi基板を、フッ酸と硝酸の混合液で溶かすことによって、従来は作製が極めて困難とされていたGa₂Nなどの窒化物系化合物半導体の単結晶基板を得ることが可能となる。これを用いて窒化物系化合物半導体の膜を成長させた場合、ホモ成長であるので欠陥密度の少ない極めて良質な膜を得ることができ、その結果、LEDやLDなどの素子の信頼性や寿命を飛躍的

に伸ばすことができる。

【0069】

【発明の効果】以上のように、本発明によれば、Si基板上に化合物半導体膜を形成する場合、まず、Si基板上に $\gamma-Al_2O_3$ 等のバッファ層を形成し、このバッファ層上に金属の予備成長層として、Al、Ga、Inおよび成長する化合物半導体を構成する金属元素のうち少なくとも一種類を用いて予備成長を行い、この予備成長層上に所望とする化合物半導体膜を形成するにしたので、安価で大量に生産されるSi基板上に、高い結晶性を持ったGa₂Nなどの化合物半導体を平坦性良く成長させることができ、サファイア基板を用いる場合に比べて製造コストを大幅に下げることが可能になる。また、これに伴い、Si基板のへき開性を利用して、半導体レーザを作るために必要な光共振器構造を作ることにも容易になる。

【0070】また、本発明によれば、化合物半導体とSiのそれぞれの特徴を生かしたデバイスを、一つのSi基板上にモノリシックに形成することが可能になり、回路全体を高集積化、高速化することも可能になる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係る化合物半導体膜の製造方法を示す工程図である。

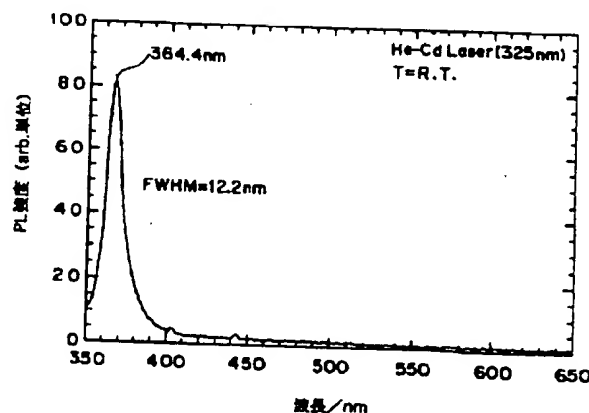
【図2】本発明によって形成されたGa₂N薄膜の室温でのPLスペクトルを示す特性図である。

【図3】Alの予備成長を行わなかった場合のGa₂N薄膜の室温でのPLスペクトルを示す特性図である。

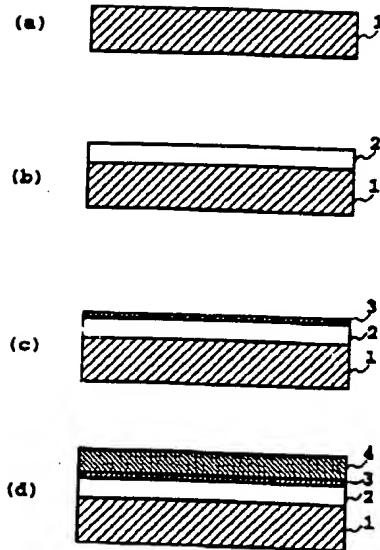
【符号の説明】

- 1 Si基板
- 2 バッファ層
- 3 予備成長層
- 4 化合物半導体膜

【図2】



【図1】



【図3】

